

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-035526

(43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.Cl. C07C 69/96

B01J 31/12

C07C 68/04

// C07B 61/00

(21)Application number : 09-192202

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 17.07.1997

(72)Inventor : SAKAKURA TOSHIYASU
SAKO TAKESHI

(54) PRODUCTION OF CARBONIC ESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a carbonic ester in high yield, by reacting carbon dioxide with an alcohol in the presence of a specific metallic alkoxide.

SOLUTION: This objective compound is obtained by reacting carbon dioxide and (B) an alcohol (e.g. metanol) in the presence of a metallic alkoxide [e.g. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$ (Me is methyl)] expressed by the formula, $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OR}_2)_2$ (Cp is cyclopentadienyl, etc.; R_2 is an alkyl, etc.; M is titanium, zirconium or hafnium), preferably, at room temperature to 200° C and 1-500 atmospheric pressure for 1-10 hr. The weight ratio to be used (catalytic quantity) of the component A to the component B is preferably 1/105-1/10. In the above reaction, a dehydrating agent (e.g. magnesium sulfate) is preferably used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2929000

[Date of registration] 21.05.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35526

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I	
C 0 7 C 69/96		C 0 7 C 69/96	Z
B 0 1 J 31/12		B 0 1 J 31/12	X
C 0 7 C 68/04		C 0 7 C 68/04	A
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平9-192202	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月17日	(72) 発明者	坂倉 俊康 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(72) 発明者	佐古 猛 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(74) 指定代理人	工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 炭酸エステルの製造法

(57) 【要約】

【課題】 毒性、腐食性がなく極めて廉価に得られる二酸化炭素をカルボニル化剤として、高収率で工業的に炭酸エステルを製造しうる方法を提供する。

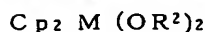
【解決手段】 一般式 (I)



(式中、C_pはシクロペンタジエニル基またはその置換体を示し、R²はアルキル基、アルケニル基又はアリーニル基を示す。Mは、チタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。) で表わされる化合物の存在下、二酸化炭素とアルコール類とを反応させる炭酸エステルの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)



(式中、 C_p はシクロペンタジエニル基またはその置換体を示し、 R^2 はアルキル基、アルケニル基又はアリール基を示す。 M は、チタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。) で表わされる化合物の存在下、二酸化炭素とアルコール類とを反応させることを特徴とする炭酸エステルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二酸化炭素とアルコール類より炭酸エステルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭酸エステルは、ポリカーボネート製造等の原料、オクタン価向上のためのガソリン添加剤、排ガス中のパーティクルを減少させるためのディーゼル燃料添加剤、アルキル化剤、カルボニル化剤、溶剤等として有用な化合物である。従来の炭酸エステルの製造方法としてはまず、ホスゲンをカルボニル化剤としてアルコールと反応させる方法があげられるが、この方法では、極めて毒性が強く腐食性も有するホスゲンを用いるため、その輸送や貯蔵など取り扱いに注意が必要であり、製造設備の維持管理や廃棄物処理、作業員の安全性確保などのために多大なコストがかかっていた。また、一酸化炭素をカルボニル化剤としてアルコール及び酸素と反応させる酸化的カルボニル化法も知られているが、この方法においても一酸化炭素を用いるために作業員の安全性確保等のために注意が必要であり、また、一酸化炭素が酸化して二酸化炭素を生成するなどの副反応が起こる欠点があった。このため、より安全かつ廉価に炭酸エステルを製造する方法の開発が要望され、二酸化炭素をカルボニル化剤としてアルコールと反応させる方法が提案された(Applied Catalysis誌、1996年、142巻、L1頁; Collect. Czech. Chem. Commun. 誌、1995年、60巻、687頁等)。しかし、いずれの方法もターンオーバー数が2、3程度と触媒活性が極めて低く、生成する水が触媒を分解して反応を阻害するなどの問題があった。また、特公昭56-40707号にはチタンアルコキシドの存在下でアルコールと二酸化炭素とを反応させて炭酸エステルを合成する方法が開示されているが、触媒効率は必ずしも高くなく、工業的实施には満足できるものではない。

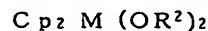
【0003】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明は、毒性、腐食性がなく極めて廉価に得られる二酸化炭素をカルボニル化剤として、高収率で工業的に炭酸エステルを製造する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記従来法の

問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、二酸化炭素とアルコール類との反応において特定の金属アルコキシドを触媒として用いると、高い触媒効率で炭酸エステルが得られることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。すなわち本発明は、一般式 (I)



(式中、 C_p はシクロペンタジエニル基またはその置換体を示し、 R^2 はアルキル基、アルケニル基又はアリール基を示す。 M は、チタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。) で表わされる化合物の存在下、二酸化炭素とアルコール類とを反応させることを特徴とする炭酸エステルの製造法を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明においては、二酸化炭素とアルコール類とを反応させて炭酸エステルを製造する。本発明で用いることのできるアルコール類は、下記一般式 (II) で表わされるものである。

一般式 (II)



(式中、 R は炭素数1~10のアルキル基を、好ましくは炭素数1~4の低級アルキル基を示す。)

一般式 (II) 中、 R のアルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、イソプロピル、シクロヘキシルなどがあげられる。

【0006】本発明の反応は一般式 (I) で表わされる金属アルコキシドの存在下で行うことができる。 C_p で表わされるシクロペンタジエニル基及びその置換体は好ましくは炭素数5~10であり、単環性、多環性のいずれでもよい。具体的には例えばシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどが挙げられる。また、2つの C_p 基は、メチレン鎖等で連結されていても良い。 R^2 のアルキル基は好ましくは低級アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、具体的には、例えば、メチル、エチル、 n -ブチル、イソプロピル、ヘキシル、シクロヘキシルなどがあげられる。 R^2 のアルケニル基としては、ビニル、アリル等のアルケニル基が用いられる。また、 R^2 のアリール基は、好ましくは炭素数6~14であり、例えばフェニル、トリル、アニシル、ナフチルなどがあげられる。 M で示される金属としては、チタンまたはジルコニウムが好ましい。

【0007】また、これらの金属アルコキシドは、対応するハロゲン化物 ($C_p M X_2$, X : ハロゲン) と金属アルコキシドとを系中で反応させることにより発生させて用いることもできる。このような目的に使用される金属アルコキシドの金属としては、特に制限はないが、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の使用が簡便である。以下に触媒として用いられる金属アルコキシドの具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0008】 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OPh})_2$

(Me:メチル、Bu:n-ブチル、Cp:シクロペンタジエニル、Ph:フェニル)

【0009】本発明においては、一般式(I)で表わされる化合物に加えて、助触媒として第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩などのハロゲン化物を用いてもよい。このようなハロゲン化物の例としては、テトラブチルアンモニウムヨード、テトラオクチルアンモニウムヨード、ヨウ化カリウム、テトラブチルホスホニウムヨード、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムブロミドなどがある。本発明における二酸化炭素とアルコール類との反応は、通常、室温~200℃、好ましくは80~150℃で、1~100時間行う。反応系内が1~500気圧、好ましくは9.5~300気圧となるよう二酸化炭素を充填して反応を行う。溶媒は特に必要としないが、ヘキサン、ペンゼン等の反応を阻害しない溶媒を用いることもできる。また本発明の方法は、脱水剤の存在下に行うのが好ましく、このような脱水剤としてはモレキュラーシーブ、硫酸マグネシウム、オルト酢酸メチル、オルト蟻酸メチルなどがあげられる。本発明において上記の一般式(I)の金属アルコキシドの使用量はいわゆる触媒量であり、通常、アルコール類に対し、10万分の1~10分の1(モル)である。生成した炭酸エステルは、蒸留などの常法にしたがって単離することができる。

【0010】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細

に説明する。

実施例1

攪拌装置付きの内容量20mlのSUS製のオートクレーブに、 Cp_2TiCl_2 0.70mmol、 $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ 0.71mmol、 Bu_4PI 0.70mmol、メタノール28mmol、脱水剤としてオルト酢酸メチル6mlを仕込み、炭酸ガスボンベから液化炭酸ガスを充填して内圧を75kg/cm²に調整した。その後、オートクレーブ内を攪拌しつつ150℃に加熱し、24時間反応させた。加熱反応時のオートクレーブ内の圧力は最高270kg/cm²であった。冷却後、残存する炭酸ガスを放出し、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、メタノールに対する収率で56.1%の炭酸ジメチルの生成が確認された。

【0011】比較例1

触媒として $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$ の代わりにテトライソプロポキシチタンを調製し、これを用いた以外は実施例1と全く同様にして反応を行ったところ炭酸ジメチルの収率は10.3%であり、実施例1に比べてはるかに少なかった。

比較例2

Cp_2TiCl_2 を用いない以外は実施例1と全く同様にして反応を行ったところ、炭酸ジメチルの収率は5.2%であり、実施例1に比べてはるかに少なかった。

【0012】

【発明の効果】本発明方法によれば、二酸化炭素とアルコール類とを反応させて、高い収率で炭酸エステルを製造することができる。二酸化炭素は毒性、腐食性がなく廉価であり、本発明方法は工業的にも好適に実施できる。